



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G03F 7/32, 7/42, C09K 13/06, H05K 3/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23999 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 1995 (08.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00858 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. März 1995 (06.03.95) (30) Prioritätsdaten: 9404301.5 4. März 1994 (04.03.94) GB (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Erasmusstrasse 20-24, D-10553 Berlin (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BARON, David, Thomas [GB/GB]; 9 Gloucester Way, Brewdley, Worcestershire DY12 1QF (GB). SMITH, Michael, Leonhard [GB/GB]; 16 George Frederick Road, Sutton Coldfield, West Midlands B73 6TB (GB). JOHAL, Kuldip, Singh [GB/GB]; 84 Hawkswell Drive, Hadley Heath, Willenhall, West Midlands WV13 3EJ (GB). (74) Anwalt: EFFERT, Udo; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: AQUEOUS COMPOSITION FOR REMOVING POLYMER RESIST LAYERS FROM SUBSTRATE SURFACES AND ITS USE (54) Bezeichnung: WÄSSRIGE ZUSAMMENSETZUNG ZUM ENTFERNEN VON POLYMEREN RESISTSCHICHTEN VON SUBSTRAT-OBERFLÄCHEN UND DEREN ANWENDUNG (57) Abstract <p>Aqueous compositions are disclosed for removing polymer resist layers from underlying surfaces, and the use of such compositions. Conventional aqueous solutions for removing polymer resist layers, for example from printed circuit cards, contain alkalising agents, such as alkaline metal hydroxides or substituted ammonium hydroxides. Various additives are added to these solutions to prevent the composition from corroding the metallic surfaces of the printed circuit card. The removed resist material is substantially dissolved or suspended in the form of very small particles in the pickling composition. The disclosed pickling composition contains soluble silicates besides the alkalising agents. Other additives are generally not required. These compositions remove the resists from the substrate surface in the form of large particles, so that their separation from the composition is possible without problems.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine wässrige Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von darunterliegenden Oberflächen und die Verwendung derartiger Zusammensetzungen. Herkömmliche wässrige Lösungen zum Entfernen von polymeren Resistschichten, beispielsweise von Leiterplatten, enthalten Alkalisierungsmittel, wie beispielsweise Alkalimetallhydroxide oder substituierte Ammoniumhydroxide. Um den Angriff der Zusammensetzung auf die Metallflächen der Leiterplatte zu verhindern, werden diesen Lösungen verschiedene weitere Additive zugegeben. Das entfernte Resistmaterial wird in der Entschichtungs-zusammensetzung im wesentlichen aufgelöst oder in sehr kleinen Teilchen in dieser suspendiert. Die erfindungsgemäße Entschichtungs-zusammensetzung enthält neben den Alkalisierungsmitteln zusätzlich lösliche Silikate. Weitere Zusätze sind in der Regel nicht erforderlich. Mit diesen Zusammensetzungen werden die Resiste in großen Teilchen von den Substratoberflächen entfernt, so daß deren Entfernung aus der Zusammensetzung problemlos gelingt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

Wäßrige Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von Substratoberflächen und deren Anwendung

10 Die Erfindung betrifft eine wäßrige Zusammensetzungen zum Entfernen von polymeren Resistschichten von darunterliegenden Oberflächen und die Verwendung derartiger Zusammensetzungen.

15 Polymere Resistschichten werden angewendet, wenn nur bestimmte vorgezeichnete Bereiche auf Oberflächen behandelt und insbesondere wenn kleine oder verzweigte Strukturen oder Muster bei der Herstellung von Leiterplatten gebildet werden sollen. Resiste werden als Überzüge auf die zu behandelnden Oberflächen aufgebracht und anschließend gehärtet, mit Ausnahme der Bereiche an der Oberfläche, die nachfolgend noch zu behandeln sind.

20

Üblicherweise wird der Resist durch Photoprozesse ausgehärtet, wobei er entsprechend dem gewünschten Muster mittels einer geeigneten Maske mit Licht oder anderer elektromagnetischer Strahlung bestrahlt wird. Die nicht ausgehärteten Bereiche werden in einer chemischen Entwicklungslösung entfernt, so daß die entsprechenden Bereiche an der Oberfläche für die nachfolgenden Behandlungsschritte freigelegt werden.

25

Mögliche weitere Behandlungsschritte sind das Entfernen von Metall, typischerweise durch Ätzen, und die Abscheidung von Metall. Auch andere Prozeßschritte sind möglich.

30

2 .

Nach der Behandlung wird die ausgehärtete Resistschicht von den bisher geschützten Bereichen entfernt.

5 Zur Herstellung von Resisten werden Polymere verwendet. Üblicherweise sind dies Acrylatpolymere oder -copolymere. Diese Polymere sind durch Photoprozesse aushärtbare Stoffe. Die Resiste können beispielsweise in Form von Filmen angewendet werden, die auf die Substratoberfläche mittels Wärme auf-

10 Resisttypen werden beispielsweise in flüssiger Form auf die zu behandelnden Oberflächen unter Bildung der Resistschichten aufgebracht. In einer weiteren Variante werden die Resistschichten durch elektrophoretische Verfahren aus Suspensionen gebildet.

15 Geeignete Resiste und deren Zusammensetzung sind beispielsweise in den Druckschriften EP-A 0 236 950, US-A 33 80 831 und US-A 29 27 022 beschrieben.

20 Zur Entschichtung von Resisten nach dem Ätz- oder Metallisierungsverfahren werden organische Lösungsmittel als Entschichtungsmittel verwendet. Diese haben sich für die Entfernung der Polymerschichten als besonders wirksam herausgestellt. Diese Lösungen weisen bei deren Einsatz und bei der Entsorgung jedoch entscheidende Nachteile auf.

25 Durch Fortschritte auf dem Gebiet der Resistmaterialien wurde daher deren allmählicher Ersatz durch wäßrige und halb wäßrige alkalische Zusammensetzungen, basierend auf Hydroxiden, insbesondere Kaliumhydroxid, oder Aminen, insbesondere Alkanolaminen, möglich. Teilweise wurden auch wassermischbare, organische Stoffe, wie beispielsweise Alkoxyalkohole, mit den

30 wäßrigen Alkalihydroxiden gemischt. Deren Verwendung ist jedoch rückläufig.

3 .

- Durch wäßrige Lösungen von Kaliumhydroxid werden Resistpolymere wirksam entfernt. Jedoch neigen diese Lösungen dazu, die Polymere abzubauen und aufzulösen, wobei die Wirksamkeit der Entschichtungslösung reduziert wird. Eine einfache Aufarbeitung von gebrauchten Entschichtungslösungen ist beispielsweise wegen der erhöhten Anforderungen an die Abwasserreinheit jedoch unabdingbar. Gelingt die Aufarbeitung von abgebauten bzw. aufgelösten Resistpolymeren enthaltenen Entschichtungslösungen nicht, so verringert sich die Standzeit bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Lösung wegen nicht mehr ausreichender Wirksamkeit verworfen und entsorgt werden muß. Da die Lösungen dann einen hohen Gehalt an organischen oxidierbaren Verbindungen aufweisen, müssen diese entfernt werden. Da die Resistbestandteile in der Lösung gelöst sind, können diese jedoch nicht leicht entfernt werden. Daher stellen die aufgelösten Polymere in der gebrauchten Hydroxid-Lösung auch bei der Abwasseraufbereitung ein Problem dar.
- Andere Entschichtungslösungen auf der Basis von Alkanolaminen müssen zusätzlich weitere Verbindungen enthalten, um die Resistentfernung zu beschleunigen, den Angriff auf empfindliche Metalloberflächen (z.B. Zinn/Blei-Legierungen) zu inhibieren und die Passivierung exponierter Oberflächen, insbesondere von Kupfer, während und nach einem Trocknungsprozeß zu verhindern. Die mit Zusätzen versehenen Alkanolamin-Zusammensetzungen sind zum Entschichten gut geeignet und neigen in geringerem Maße dazu, Polymere aufzulösen, als Kaliumhydroxid-Lösungen.
- Trotzdem bereiten auch diese Entschichtungszusammensetzungen bei der Abwasseraufbereitung Probleme. Insbesondere die Alkanolamine selbst und vor allem zu diesen Lösungen zugegebene Komplexbildner, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder deren Salze, die einen chemischen Angriff auf die zu behandelnden Oberflächen durch Inhibierung verhindern sollen, führen zu einem hohen chemischen und biologischen Sauerstoffbedarf

4 .

im Abwasser und müssen wegen deren Komplexbildnereigenschaft aus dem Abwasser fast vollständig entfernt werden.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, eine neue Entschichtungszusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten zu finden.

10

Das Problem wird gelöst durch die Ansprüche 1 und 9. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

15

Die Aufgabe wird insbesondere durch wäßrige Silikatzusammensetzungen, insbesondere wäßrige Lösungen, gelöst. Diese Zusammensetzungen ergeben brauchbare Resultate. Derartige Lösungen sind in der Lage, ausgehärtete polymere Resistschichten von einer darunterliegenden Metalloberfläche problemlos zu entfernen. Zu diesem Zweck wird in der Lösung üblicherweise ein pH-Wert von wenigstens 9,5 und insbesondere von wenigstens 10,5 eingestellt.

20

Die wäßrige Lösung enthält neben dem löslichen Silikat typischerweise zusätzlich starke organische oder anorganische Basen, beispielsweise Alkanolamine oder Alkalihydroxide oder substituierte Ammoniumhydroxide, wie beispielsweise Tetramethylamoniumhydroxid, als Alkalisierungsmittel.

25

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung von Silikat die für die Entfernung der Resistschichten erforderliche Menge des Alkalisierungsmittels reduziert. Dadurch werden die negativen Begleiterscheinungen, die bei Verwendung bestimmter Alkalisierungsmittel immer auftreten, reduziert.

30

Darüber hinaus wurde auch eine verringerte Tendenz der Entschichtungslösung

5 .

gefunden, metallische Oberflächen, die der Lösung beim Entschichten ausgesetzt sind, beispielsweise vor allem Kupfer-, Zinn/Blei-, andere Zinnlegierungs- und Goldlegierungsschichten, alkalisch anzugreifen, wenn Silikate verwendet werden. Dadurch ist es möglich, die Konzentration von Additiven, die der Lösung
5 üblicherweise zur Inhibierung gegen einen solchen Angriff zugegeben werden, beispielsweise Komplexbildner wie EDTA, zu verringern oder deren Verwendung gänzlich zu vermeiden. Ferner können auch Additive, wie beispielsweise Ammoniak, das üblicherweise verwendet wird, um die Schäden, die wiederum durch EDTA verursacht werden, zu vermeiden, in geringerer
10 Konzentration eingesetzt oder gänzlich vermieden werden.

Dadurch ist ein Entschichtungssystem von unvorhergesehener Einfachheit möglich, das im wesentlichen ausschließlich auf einer Kombination der Alkalisierungsmittel und den Silikaten basiert.

15 Als geeignete lösliche Silikate werden Alkalimetallsilikate, vorzugsweise Natrium- und Kaliumsilikate, Ammoniumsilikate und substituierte Ammoniumsilikate, beispielsweise Tetramethylammoniumsilikat, verwendet. Der Strukturtyp der verwendeten Silikate in fester Form vor der Auflösung, beispielsweise
20 Metasilikat oder Orthosilikat, scheint sich nicht auf die Wirkung der Silikate auszuwirken. Beispielsweise ergeben sowohl Natriumorthosilikat als auch Natriummetasilikat gleich brauchbare Ergebnisse.

In gewissem Umfange können die Silikate durch bekannte Zusätze ersetzt werden, um eine vergleichbare Wirkung wie mit Entschichtungszusammensetzungen ohne herkömmliche Zusätze zu erreichen. Die untere Konzentrationsgrenze der Silikate in der Entschichtungszusammensetzung liegt üblicherweise bei 0,01 Gew.-%, typischerweise jedoch bei 0,1 Gew.-% und bevorzugt bei 0,5 Gew.-%. Üblicherweise sollte die obere Konzentrationsgrenze
25 30 Gew.-% nicht überschreiten. Typischerweise liegt die obere Konzentrations-

6 .

grenze bei 10 Gew.-% und vorzugsweise bei 6 Gew.-%. Auch die Silikatkonzentration wirkt sich innerhalb der angegebenen Konzentrationsbereiche nicht wesentlich auf das Entschichtungsergebnis aus.

- 5 Gewünschte Verhältnisse von Silkat in der Zusammensetzung, angegeben in g Silizium im Silikat/Liter, liegen üblicherweise zwischen 0,02 und 40, typischerweise zwischen 0,2 und 20 und vorzugsweise zwischen 0,1 - 12.

- 10 Der Entschichtungszusammensetzung wird ein Alkalisierungsmittel in einer Menge zugegeben, um einen zum Entschichten ausreichenden pH-Wert einzustellen. Alkanolamine mit typischerweise ein bis zehn Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethanolamin, sind hierfür gut geeignet.

- 15 Auch Cholinbasen können verwendet werden. Lösliche Hydroxide, wie Alkalimetallhydroxide, insbesondere Kaliumhydroxid, und substituierte Ammoniumhydroxide, wie beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid, sind ebenso geeignet. Es hat sich herausgestellt, daß diese Mittel in Mengen eingesetzt werden können, die geringer sind als in herkömmlichen Entschichtungszusammensetzungen, um denselben Effekt zu erreichen.

- 20 Ein lösliches Hydroxid wird üblicherweise in einer Konzentration von 0,02 Mol/Liter bis 3,5 Mol/Liter Zusammensetzung, insbesondere von 0,1 Mol/Liter bis 1 Mol/Liter Zusammensetzung und vorzugsweise unterhalb von 0,5 Mol/Liter Zusammensetzung verwendet. Daher ist beispielsweise eine Konzentration von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% und vorzugsweise unter 3 Gew.-% für Kaliumhydroxid geeignet.

- 25 Ein Alkanolamin wird üblicherweise bei einer Konzentration von 0,02 Mol/Liter bis 5 Mol/Liter Zusammensetzung, vorzugsweise von 0,1 Mol/Liter bis 2,5 Mol/Liter Zusammensetzung und insbesondere unterhalb von 1 Mol/Liter Zu-

7.

sammensetzung eingesetzt. Dies entspricht beispielsweise Werten zwischen 0,1 Gew.-% und 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und üblicherweise unterhalb von 6 Gew.-% für Monoethanolamin.

5 Es hat sich herausgestellt, daß die Silikat enthaltenden Zusammensetzungen zur Entschichtung der üblichen polymeren Resisten geeignet sind und unter den üblichen Entschichtungsbedingungen verwendet werden können. Vorteilhaft ist, daß die Zusammensetzungen keine organischen Chelat- und Komplexierungsmittel enthalten, wie beispielsweise EDTA.

10

In den Zusammensetzungen können beispielsweise weiterhin oberflächenaktive Verbindungen enthalten sein. Es können die herkömmlichen oberflächenaktiven Verbindungen verwendet werden. Deren Zweck besteht darin, Metalloberflächen während und nach dem Trocknen zu schützen, die Entschichtung zu beschleunigen, indem sie die Benetzung der Oberfläche verbessern, und um die Schaumbildung zu verhindern, die durch den Abbau der polymeren Resiste verursacht wird. Nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, beispielsweise ethoxylierte tertiäre Amine, sind gut geeignet. Typische Konzentrationen liegen zwischen 0,1 g/Liter und 5 g/Liter Zusammensetzung.

20

Schaumhemmende Mittel können ebenso wie in herkömmlichen Entschichtungslösungen enthalten sein. Geeignete schaumhemmende Mittel, von denen einige oberflächenaktive Verbindungen sind, sind bekannt. Die Konzentration dieser Verbindungen liegt üblicherweise zwischen 0,1 g/Liter und 5g/Liter Zusammensetzung.

25

Neben Wasser als Lösemittel können die Zusammensetzungen weiterhin mit Wasser mischbare organische Lösemittel wie Ethoxyalkohole, beispielsweise Butoxyethanol und dessen Analoge, enthalten. Jedoch ist eine Zugabe von organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt.

30

8.

Mittel zur Verhinderung der Passivierung der Metallflächen, wie Benzotriazol, können ebenso wie bei herkömmlichen Entschichtungszusammensetzungen enthalten sein. In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden diese jedoch vorzugsweise nicht verwendet, da sich herausgestellt hat, daß die Pas-

5 sivierung in vielen Fällen auch durch die Silikate vermieden werden kann.

Die Entschichtungszusammensetzung kann sowohl durch aufeinanderfolgende Auflösung der in fester Form vorliegenden Silikate und Alkalisierungsmittel sowie gegebenenfalls weiterer Zusätze in Wasser oder in einer wäßrigen Löse-

10 mittelzusammensetzung, enthaltend zusätzlich organische Lösemittel, hergestellt werden. Ferner kann auch zunächst eine Mischung von wasserlöslichen Feststoffen der Bestandteile der Zusammensetzung eingesetzt werden, um die Entschichtungslösung herzustellen. Es können zunächst auch eine oder mehrere konzentrierte Lösungen der einzelnen Bestandteile der Lösungen hergestellt

15 werden, die dann zum Gebrauch verdünnt und miteinander vermischt werden.

Die Entschichtungszusammensetzung kann vorteilhaft in einem Verfahren zum Entfernen einer gehärteten polymeren Resistschicht von einer darunterliegenden Metalloberfläche eingesetzt werden, beispielsweise von einer Leiterplatte.

20 Das Verfahren besteht darin, die Resistschicht so lange mit der erfindungsgemäßen Entschichtungszusammensetzung in Kontakt zu bringen, bis die Resistschicht entfernt ist. Die Art der Resistschicht ist hierbei üblicherweise nicht wesentlich. Es wurden Resiste verschiedener Typen wirksam entfernt, wie beispielsweise Acrylatpolymere und Acrylatcopolymere.

25 Die die Resistschichten tragende Metalloberfläche kann auf einem dielektrischen Träger aufgebracht sein. Dies ist beispielsweise bei Leiterplatten der Fall. Geeignete dielektrische Trägermaterialien schließen unter anderem Harze aus Polyimid, Phenolharz, Polytetrafluorethylen, Siliziumdioxid und Epoxidharz,

30 das beispielsweise mit Glas verstärkt sein kann, ein. In den meisten Fällen wird

9.

als darunterliegendes Metall Kupfer verwendet.

Das Substrat mit den zu entfernenden Resistschichten kann mit der Entschichtungs-
zusammensetzung auf unterschiedliche Weise in Kontakt gebracht wer-
5 den, beispielsweise durch Sprühen oder Schwallen einer flüssigen Entschichtungs-
zusammensetzung auf die Substratoberflächen sowie durch Eintauchen
des Substrats in die flüssige Entschichtungs-
zusammensetzung.

Die optimale Behandlungstemperatur kann durch Versuche leicht ermittelt
10 werden. In herkömmlichen Verfahren sind normalerweise Temperaturen von
40 °C bis 60 °C zufriedenstellend. Dasselbe gilt im vorliegenden Falle.

In gleicher Weise kann die zur Entfernung der Resistschichten benötigte
Behandlungsdauer durch Versuche problemlos bestimmt werden. Übliche Be-
15 handlungszeiten in der Größenordnung von 30 Sekunden bis zwei Minuten
sind normalerweise angemessen.

Es ist wünschenswert, daß die Entschichtungs-
zusammensetzung den Resist so
20 entfernt, daß ziemlich kleine Teilchen entstehen, um eine sorgfältige Entfer-
nung auch von feinen Oberflächenstrukturen, beispielsweise zwischen den
Leiterzügen einer Leiterplatte, zu ermöglichen. Es hat sich herausgestellt, daß
die erfindungsgemäßen Entschichtungs-
zusammensetzungen diesen Anforde-
rungen genügen, indem mittlere Teilchengrößen des entfernten Resists im
25 gewünschten Bereich von 1 µm bis einige µm ohne Schwierigkeiten erreicht
werden können. Derartige Teilchen können durch geeignete Filtersysteme pro-
blemlos entfernt werden.

Aus wirtschaftlichen Gründen und aus Gründen des Umweltschutzes ist eine
Wiederaufarbeitung der Entschichtungs-
zusammensetzung äußerst wünschens-
30 wert. Hierzu wird die Entschichtungs-
zusammensetzung mittels geeigneter

10

Filtersysteme mechanisch von den in der Zusammensetzung suspendierten Teilchen des polymeren Resists befreit.

5 Eine Anwendung von besonderer Bedeutung ist die Herstellung von Leiterplatten. Die beschriebene Entschichtungs-Zusammensetzung und das Verfahren zur Entschichtung von polymeren Resisten können zur Herstellung von Leiterplatten eingesetzt werden. Das Herstellungsverfahren umfaßt die folgenden Verfahrensschritte:

- 10 (a) Aufbringen einer Metallschicht auf einen dielektrischen Träger,
- (b) Überziehen der Metallschicht mit einer polymeren Resist-
- schicht in nicht ausgehärtetem Zustand,
- (c) Strukturieren der Resistschicht durch Aushärten ausge-
- 15 wählter Bereiche der Schicht mittels Belichtung (vorzugs-
- weise durch Ultraviolettstrahlung), während andere Berei-
- che nicht ausgehärtet werden,
- (d) Entwickeln der belichteten oder unbelichteten Struk-
- tur, indem die nicht ausgehärteten Bereiche der Re-
- sistschicht entfernt werden (vorzugsweise mit einer
- 20 Entwicklungsflüssigkeit) und Freilegen der entspre-
- chenden Bereiche der Metallschicht,
- (e) Chemisches Behandeln der freigelegten Bereiche der Metall-
- schicht, typischerweise durch Abätzen dieser Bereiche oder
- durch Abscheiden von Metall auf diesen Bereichen und
- 25 (f) Entschichten der ausgehärteten Bereiche der Resistschicht von
- der darunterliegenden Metallschicht mit der erfindungsgemäßen
- Zusammensetzung.

30 Die Schritte (a) bis (e) können nach einem bekannten Verfahren durchgeführt werden.

Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

- 5 Entschichtungszusammensetzungen wurden, wie nachfolgend beschrieben, hergestellt. Ein Versuchswerkstück wurde in die Entschichtungszusammensetzungen eingetaucht. Als Versuchswerkstück wurde eine mit Kupfer überzogene Leiterplatte verwendet, auf die nach dem Aufbringen und Photostrukturieren einer polymeren Resistschicht eine Schicht von Kupfer mit
10 einer mittleren Dicke von $25\mu\text{m}$ und eine Schicht einer Zinn/Blei-Legierung mit einer mittleren Dicke von $5\mu\text{m}$ nacheinander abgeschieden worden waren. In dem Versuch wurde die erforderliche Zeit zur vollständigen Entschichtung der Metalloberfläche auf dem Werkstück von der Resistschicht und der Teilchen-
15 größenbereich des entschichteten Resistsmaterials gemessen sowie der Zustand der Metalloberflächen des Versuchswerkstücles nach dem Entschichten und Trocknen bestimmt.

- 20 Beispiel 1 (Vergleichsversuch, herkömmliche Entschichtungszusammensetzung):

	Monethanolamin	4,5 Gew.-%
	Amoniak	0,16 Gew.-%
	EDTA	0,09 Gew.-%
25	Rest Wasser	
	Resisttyp	Thiokol HG (Firma Morton International, Inc. Tustin, USA)
	Temperatur	50-55 °C
30		

Ergebnisse:

	Entschichtungszeit	53 Sekunden
	Teilchengröße	1 - 3 mm
5	Cu- und Sn/Pb-Oberflächen	Keine Fleckenbildung/Passivierung

- 10 Diese herkömmliche, auf Alkanolaminen basierende Zusammensetzung ergibt gute Entschichtungsergebnisse und Teilchengrößen. Jedoch enthält die Zusammensetzung EDTA und Ammoniak, um einen Angriff auf die Metalloberflächen zu verhindern, beispielsweise durch Oxidation und Passivierung.

15 Beispiel 2:

	Monethanolamin	1,2 Gew.-%
	Natriumorthosilikat	2,5 Gew.-%
	Rest Wasser	
20	Resisttyp	DuPont 4215 (Firma DuPont de Nemours and Comp., Wilmington USA)
	Temperatur	50-55°C

25

Ergebnisse:

	Entschichtungszeit	55 Sekunden
	Teilchengröße	1 - 3 mm
30	Cu- und Sn/Pb-Oberflächen	keine Fleckenbildung/Passivierung

rung

Es wurde eine vergleichbare Entschichtungsleistung wie bei Beispiel 1 erreicht ohne Angriff der Metalloberflächen, obwohl der Gehalt an Monoethanolamin
 5 erheblich reduziert wurde und die Zusammensetzung kein EDTA und kein Ammoniak enthielt, indem Silikat eingesetzt wurde.

10

Beispiel 3 (Vergleichsversuch):

Kaliumhydroxid	3 Gew.-%
Rest Wasser	

15

Resisttyp	Thiokol HG
Temperatur	50 - 55 ° C

Ergebnisse:

20

Entschichtungszeit	55 Sekunden
Teilchengröße	1 - 3 mm
Sn/Pb-Oberflächen	keine Fleckenbildung/Passivierung
25 Cu-Oberfläche	orangfarbene Passivierung beobachtet

30

Die Resistschicht wurde durch eine herkömmliche Entschichtungszusammensetzung auf Kaliumhydroxid-Grundlage wirksam entfernt. Jedoch wurde das freigelegte Kupfer passiviert. Ein erheblicher Anteil des entfernten Resists ging

14

dabei in Lösung und wurde nicht in Form kleiner Teilchen in die Entschichtungslösung gebracht.

5 Beispiel 4:

Kaliumhydroxid	2,5 Gew.-%
Natriummetasilikat Pentahydrat	3 Gew.-%
Rest Wasser	

10

Resisttyp	Thiokol HG
Temperatur	50 - 55 °C

Ergebnisse:

15

Entschichtungszeit	58 Sekunden
Teilchengröße	1 - 4 mm
Cu- und Sn/Pb-Oberflächen	keine Fleckenbildung/Passivierung

20

Durch Verwendung von Silikat wurde eine Passivierung vermieden. Gleichzeitig wurde eine vergleichbare Entschichtungsleistung mit einem geringeren Kaliumhydroxid-Gehalt als im Vergleichsversuch (Beispiel 3) ermöglicht.

25

Beispiel 5:

Kaliumhydroxid	2 Gew.-%
Natriumorthosilikat	0,7 Gew.-%
Rest Wasser	

30

15

Resisttyp	DuPont 9015
Temperatur	50 - 55 °C

Ergebnisse:

5

Entschichtungszeit	57 Sekunden
Teilchengröße	2 - 5 mm
Cu- und Sn/Pb-Oberflächen	keine Fleckenbildung/Passivierung

10

Mit diesem Beispiel wird gezeigt, daß Orthosilikat ermöglicht, eine geringere Menge von Kaliumhydroxid zu verwenden und gleichzeitig die Bildung von Flecken zu vermeiden.

15

Beispiel 6:

Kaliumhydroxid	1,7 Gew.-%
Natriummetasilikat Pentahydrat	2,1 Gew.-%

20 Rest Wasser

Resisttyp:	DuPont 4215
Temperatur:	50 - 55 °C

25 Ergebnisse:

Entschichtungszeit	68 Sekunden
Teilchengröße	1 - 2 mm
Cu und Sn/Pb Oberflächen	keine Fleckenbildung/Passivierung

30

5

10 **Wäßrige Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von Substratoberflächen und deren Anwendung**

Patentansprüche:

15

1. Wäßrige Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von Substratoberflächen, enthaltend Alkalisierungsmittel in einem Lösemittel, gekennzeichnet durch zusätzlich enthaltene lösliche Silikate.

20 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch lösliche Silikate, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Alkalimetallsilikate, Ammoniumsilikate und substituierte Ammoniumsilikate.

25 3. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Natriumsilikate oder Kaliumsilikate als Alkalimetallsilikate.

4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Tetramethylammoniumsilikat als substituiertes Ammoniumsilikat.

30 5. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die löslichen Silikate in einer Konzentration von 0,02 g Silizium/Liter Zusammensetzung bis 40 g Silizium/Liter Zusammensetzung

vorliegen.

6. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die löslichen Silikate in einer Konzentration von 0,2 g Silizium im Silikat/Liter Zusammensetzung bis 20 g Silizium im Silikat/Liter Zusammensetzung vorliegen.

7. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Alkalisierungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Alkanolamine mit ein bis zehn Kohlenstoffatomen, Cholinbasen, Alkalimetallhydroxide und substituierte Ammoniumhydroxide.

8. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Ethanolamin als Alkalisierungsmittel.

9. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Entfernen von Resistschichten von Metalloberflächen durch In-Kontakt-Bringen der Metalloberfläche mit der Zusammensetzung.

10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Entfernen von Resistschichten von Leiterplattenoberflächen.

11. Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von Substratoberflächen, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

12. Verwendung einer Zusammensetzung zum Entfernen von polymeren Resistschichten von Substratoberflächen, gekennzeichnet durch einzelne oder alle neuen Merkmale oder Kombinationen der offenbarten Merkmale.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/EP 95/00858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G 03 F 7/32, G 03 F 7/42, C 09 K 13/06, H 05 K 3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC 6

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G 03 F, C 09 K, H 05 K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 492 959 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 01 July 1992 (01.07.92), claims 1-3, 10; page 4, lines 34-40. --	1-12
X	EP, A, 0 097 282 (SHIPLEY COMPANY INC.) 04 January 1984 (04.01.84), claims 1, 2, 4, 8; example 3. --	1-3, 5-7, 9-12
X	EP, A, 0 062 733 (SHIPLEY COMPANY INC.) 20 October 1982 (20.10.82), claims 1, 2, 4-7, 15. --	1, 2, 4, 7, 9-12
X	EP, A, 0 209 152 (PETRACH SYSTEMS INC.)	1-3, 7, 9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 1995 (10.07.95)

Date of mailing of the international search report

27 July 1995 (27.07.95)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 95/00858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	21 January 1987 (21.01.87), claims 1,6-9. --	
X	EP, A, 0 209 153 (PETRACH SYSTEMS, INC.) 21 January 1987 (21.01.87), claims 1-3,5-10. --	1-3, 5-7, 9-12
X	DD, A, 277 773 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 11 April 1990 (11.04.90), abstract, page 2 line 6-8,26-31. --	1-3,7, 9-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications. P Section, volume 13, No 361, published on 1989 11 August, THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, page 93 P 917; & JP-A-01 120 552 (TAMA KAGAKU KOGYO K.K.) ----	1-4,7, 9-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen
PCT/EP 95/00858

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES <p style="text-align: center;">G 03 F 7/32, G 03 F 7/42, C 09 K 13/06, H 05 K 3/06</p>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK 6		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) <p style="text-align: center;">G 03 F, C 09 K, H 05 K</p>		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A, 0 492 959 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) 01 Juli 1992 (01.07.92), Ansprüche 1-3, 10; Seite 4, Zeilen 34-40.	1-12
X	EP, A, 0 097 282 (SHIPLEY COMPANY INC.) 04 Jänner 1984 (04.01.84), Ansprüche 1, 2, 4, 8; Beispiel 3.	1-3, 5-7, 9-12
X	EP, A, 0 062 733 (SHIPLEY COMPANY INC.) 20 Oktober 1982 (20.10.82), Ansprüche 1, 2, 4-7, 15.	1, 2, 4, 7, 9-12
X	EP, A, 0 209 152 (PETRACH SYSTEMS INC.)	1-3, 7, 9-12
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <p style="text-align: center;">10 July 1995</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">27. 07. 95</p>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter <p style="text-align: center;">SCHÄFER e.h.</p>

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	21 Jänner 1987 (21.01.87), Ansprüche 1,6-9. --	
X	EP, A, 0 209 153 (PETRACH SYSTEMS, INC.) 21 Jänner 1987 (21.01.87), Ansprüche 1-3,5-10. --	1-3, 5-7, 9-12
X	DD, A, 277 773 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 11 April 1990 (11.04.90), Zusammenfassung; Seite 2, Zeilen 6-8,26-31. --	1-3,7, 9-12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, P Sektion, Band 13, Nr. 361, veröffentlicht 1989, 11 August, THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT, Seite 93 P 917; & JP-A-01 120 552 (TAMA KAGAKU KOGYO K.K.) ----	1-4,7, 9-12

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 95/00858 SAE 107510

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obenge-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentedokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national visée ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1 492959	01-07-92	JP A2 50022773 US A 52503923 JP A2 42197559	08-01-93 05-10-93 10-08-92
EP A2 97282	04-01-84	EP A3 972823 US A 59062883 A 46288033 CO 32683203 A1 63374433 B1 63374433 A2 58009143 B4 30263800	25-07-84 10-04-84 09-12-86 14-02-86 20-10-86 02-01-88 19-01-88 10-04-91
EP A1 62733	20-10-82	DE CO 32683203 B1 63374433 A2 58009143 B4 30263800 A 46288033 A2 63374433 A3 63374433 A2 59062883	14-02-86 02-01-88 19-01-88 10-04-91 09-12-86 24-01-88 25-07-84 10-04-84
EP A2 209152	21-01-87	CA A1 1285418 CO 3688481 A2 62009153 B1 62009153 A2 62009153 A1 90078004 US A 4931380	02-07-91 30-04-93 28-10-88 28-09-88 10-04-87 27-08-90 05-06-90
EP A2 209153	21-01-87	CA A1 1285418 CO 3688481 A2 62009153 B1 62009153 A2 62009153 A1 90078004 US A 4931380	19-03-91 01-07-93 16-09-93 20-09-87 26-08-87 10-04-87 06-04-90 18-04-89
DD A1 277773	11-04-90	keine - none - rien	